

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 9 月 1 日 (01.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/080504 A1

- (51) 国際特許分類: C08L 75/04, C08K 5/01, 5/1515 (74) 代理人: 渡辺 喜平 (WATANABE, Kihei); 〒1010041 東京都千代田区神田須田町一丁目 2 6 番 芝信神田ビル 3 階 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/001920
- (22) 国際出願日: 2005 年 2 月 9 日 (09.02.2005) (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-043973 2004 年 2 月 20 日 (20.02.2004) JP
特願2004-181161 2004 年 6 月 18 日 (18.06.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008321 東京都千代田区丸の内三丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 鈴木 慎太郎 (SUZUKI, Shintaro) [JP/JP]; 〒1300015 東京都墨田区横網 1 丁目 6 番 1 号 Tokyo (JP). 福永 裕一 (FUKUNAGA, Yuichi) [JP/JP]; 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1 Chiba (JP). 佐藤 治仁 (SATO, Haruhito) [JP/JP]; 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1 Chiba (JP).
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLYURETHANE COMPOSITION AND MOLDED ARTICLE THEREOF

(54) 発明の名称: ポリウレタン組成物及びその成形品

(57) Abstract: A polyurethane composition which comprises (A) a urethane compound obtained by reacting a polyisocyanate with 100 parts by weight of a polyol in such a proportion that the NCO/OH equivalent ratio is higher than 0.5 and lower than 15 and (B) a compound selected among a C₆ or higher linear olefin compound, an oligomer of a C₆ or higher linear olefin compound, and an epoxidized oligomer of a C₆ or higher linear olefin compound, the amount of the compound (B) being larger than 5 parts by weight and smaller than 400 parts by weight per 100 parts by weight of the polyol. The composition is a polyurethane composition having no fear of releasing an environmental hormone.

(57) 要約: (A) ポリオール 100 重量部に対し、ポリイソシアネートを、NCO/OH 当量比が 0.5 より大きく 15 より小さくなるように反応させて得られるウレタン化合物、及び (B) 炭素数 6 以上の直鎖状オレフィン化合物、炭素数 6 以上の直鎖状オレフィン化合物のオリゴマー又は炭素数 6 以上の直鎖状オレフィン化合物のオリゴマーのエポキシ体から選択される化合物を含み、化合物 (B) の配合量が、ポリオール 100 重量部に対し、5 重量部より大きく 400 重量部より小さいポリウレタン組成物。この組成物は環境ホルモンの疑いの無いポリウレタン組成物である。

WO 2005/080504 A1

明 細 書

ポリウレタン組成物及びその成形品

技術分野

[0001] 本発明は、ポリウレタン組成物及びその成形品に関する。

背景技術

[0002] ポリウレタン組成物は、使用するポリオール、ポリイソシアネート、可塑剤、その他の添加剤を適宜組み合わせることで、化学的、物理的性質を多様に調整することができ、接着剤、塗料、繊維、フォーム、レザー、成形品等、軟質から硬質まで多種多様の用途に使用されている。ポリウレタン組成物には、フタル酸エステル類が安価な可塑剤として、古くから用いられている。

ところが、この従来可塑剤として用いられているフタル酸エステル類は、環境ホルモンの疑いが持たれており、化学物質管理促進法 (PRTR法) の第一種指定化学物質として、厳重な管理が求められている。

そこで、このようなフタル酸エステル類に代わる安価で安全な可塑剤の開発が求められている。

[0003] 例えば、フタル酸エステル類でない可塑剤として、ポリエステル系可塑剤が開示されている (特許文献1参照)。また、ジアセチルモノアシルグリセロールを可塑剤として使用することが開示されている (特許文献2参照)。さらに、多塩基酸と、エーテル結合を有するアルコールとをエステル化して得られた化合物を可塑剤として使用することが開示されている (特許文献3参照)。しかし、これらの可塑剤のいずれも、配合後の作業性に劣るという欠点がある。

特許文献1:特開平2-160890号公報

特許文献2:特開2002-129007号公報

特許文献3:特開2002-212534号公報

発明の開示

[0004] 本発明は上述の問題に鑑みなされたものであり、環境ホルモンの疑いの無いポリウレタン組成物及びその成形品を提供することを目的とする。

[0005] 上記の目的を達成するため、本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、可塑剤として二重結合を少なくとも1個有する脂肪族不飽和炭化水素化合物を用いると、安全性が高く、しかも従来のフタル酸エステル系可塑剤(例えば、ジオクチルフタレート(DOP))と同様の可塑効果を有することを見出し、本発明を完成させた。

[0006] 本発明によれば、以下のポリウレタン組成物等が提供される。

1. (A)ポリオール100重量部に対し、ポリイソシアネートを、NCO/OH当量比が0.5より大きく15より小さくなるように反応させて得られるウレタン化合物、及び(B)炭素数6以上の直鎖状オレフィン化合物、炭素数6以上の直鎖状オレフィン化合物のオリゴマー又は炭素数6以上の直鎖状オレフィン化合物のオリゴマーのエポキシ体から選択される化合物を含み、前記化合物(B)の配合量が、前記ポリオール100重量部に対し、5重量部より大きく400重量部より小さいポリウレタン組成物。
2. 前記化合物(B)の炭素数6以上の直鎖状オレフィン化合物が、炭素数6〜30の α -オレフィンである1に記載のポリウレタン組成物。
3. 前記化合物(B)の炭素数6以上の直鎖状オレフィン化合物が、炭素数6〜18の α -オレフィンである1に記載のポリウレタン組成物。
4. 前記化合物(B)の炭素数6以上の直鎖状オレフィン化合物が、炭素数6〜30の直鎖状内部オレフィンである1に記載のポリウレタン組成物。
5. 前記化合物(B)の炭素数6以上の直鎖状オレフィン化合物のオリゴマーが、炭素数6〜30の直鎖状オレフィン化合物の、二量体から八量体である1に記載のポリウレタン組成物。
6. 前記化合物(B)の炭素数6以上の直鎖状オレフィン化合物のオリゴマーのエポキシ体が、炭素数6〜30の直鎖状オレフィン化合物の、二量体のエポキシ化物である1に記載のポリウレタン組成物。
7. 上記1〜6のいずれかに記載のポリウレタン組成物を成形してなる成形品。

[0007] 本発明によれば、環境ホルモンの疑いの無いポリウレタン組成物及びその成形品が提供できる。また、本発明の組成物は、配合後の作業性にも優れる。

発明を実施するための最良の形態

[0008] 本発明のポリウレタン組成物は、(A)ポリオール100重量部に対し、ポリイソシアネ

ートを、NCO/OH当量比が0.5より大きく15より小さくなるように反応させて得られるウレタン化合物、及び(B)炭素数6以上の直鎖状オレフィン化合物、炭素数6以上の直鎖状オレフィン化合物のオリゴマー又は炭素数6以上の直鎖状オレフィン化合物のオリゴマーのエポキシ体から選択される化合物を含む。

[0009] ウレタン化合物(A)は、ヒドロキシ基(OH)を2個以上有するポリオールと、イソシアネート基(NCO)を2個以上有するポリイソシアネートとの縮合反応により得られる重合体である。

[0010] ウレタン化合物(A)は、ポリオール100重量部に対し、ポリイソシアネートを、NCO/OH当量比が、0.5より大きく15より小さくなるように反応させて得られる。NCO/OH当量比が0.5以下では、ポリオールとポリイソシアネートの反応性が小さく、ポリウレタン組成物が得られない。一方、15以上では、化合物(B)との相溶性が悪くなる。

本発明では、組成物を硬化させてポリウレタン硬化物とする場合は、ウレタン化合物(A)として、ポリオール100重量部に対し、ポリイソシアネートを、NCO/OH当量比が、好ましくは0.5より大きく2.0以下、より好ましくは0.9〜1.2となるように反応させたものを用いる。

一方、組成物を硬化させずウレタンプレポリマーとする場合は、ウレタン化合物(A)として、ポリオール100重量部に対し、ポリイソシアネートを、NCO/OH当量比が、好ましくは2.0以上15未満、より好ましくは2.0〜10、さらに好ましくは2.0〜8.0となるように反応させたものを用いる。

このように、ウレタン化合物(A)は、ポリイソシアネートの活性な(ヒドロキシ基と反応できる)イソシアネート基の量を目的に応じてコントロールして製造する。

ポリオールとポリウレタンは、窒素又はドライエアー気流中で70〜100℃で数時間反応させることが好ましい。

ウレタンプレポリマーを硬化して、ポリウレタン硬化物にしてもよい。

[0011] ポリオールとしては、ヒドロキシ基を2個以上有する活性水素含有化合物であれば特に限定されるものではない。一般には、ポリエーテルポリオール又はポリエステルポリオールが好ましく用いられる。

[0012] より具体的には、例えば、ポリエーテルポリオールとしては、エチレングリコール、ブ

ロピレングリコール、ブチレングリコール等のジオール類、グリセリン、トリメチロールプロパン等のトリオール類、アンモニア、エチレンジアミン等のアミン類の1種又は2種以上の存在下に、プロピレンオキサイド及び／又はエチレンオキサイド等を開環重合させて得られるランダム又はブロック共重合体等が挙げられる。

[0013] また、ポリエステルポリオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール等の存在下に、アジピン酸、セバシン酸、テレフタル酸等を重縮合させて得られる共重合体等が挙げられる。

[0014] さらに、ポリブタジエン系ポリオール、ポリイソプレン系ポリオール及びそれらの水添物等のポリオレフィン系ポリオールも好適である。

[0015] 上記以外に、ビスフェノールA、ヒマシ油のラムエステル等のヒドロキシ基を2個以上有する低分子活性水素化合物も使用できる。このような化合物としては、通常分子量が100〜7, 000で、1分子中のヒドロキシ基が2〜4個のものが好ましく使用できる。

[0016] ポリイソシアネートとしては、イソシアネート基を2個以上有するものであれば特に限定されない。

具体的には、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、トリレンジイソシアネート(TDI)、ナフタレンジイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネート類の他、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、リジンメチルエステルジイソシアネート等の脂肪族ポリイソシアネート類、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート、水添トリレンジイソシアネート等の脂環式ポリイソシアネート類が挙げられる。これらの中では、毒性や価格面等からMDIの使用が好ましい。

[0017] 化合物(B)としては、二重結合を少なくとも1個以上有する脂肪族不飽和炭化水素、具体的には、炭素数6以上の直鎖状オレフィン化合物、炭素数6以上の直鎖状オレフィン化合物のオリゴマー又は炭素数6以上の直鎖状オレフィン化合物のオリゴマーのエポキシ体から選択される化合物を使用する。尚、これらの化合物は、1種単独で使用してもよく、また、2種以上を混合して使用してもよい。

炭素数6以上の直鎖状オレフィン化合物は、炭素数が好ましくは6〜30、より好ましくは6〜18の α -オレフィンであることが好ましい。例えば、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン等が挙

げられる。

また、炭素数が好ましくは6〜30、より好ましくは18〜24の直鎖状内部オレフィンも好ましい。例えば、2-オクタデセン、3-オクタデセン、4-オクタデセン、5-オクタデセン、2-エイコセン、3-エイコセン、4-エイコセン、5-エイコセン等が好ましい。ここで、内部オレフィンとは、二重結合を末端以外に有するオレフィン化合物のことである。内部オレフィンとは、オレフィンの異性化反応等により得ることができる。

二重結合を二つ以上有する脂肪族不飽和炭化水素化合物の場合は、非共役化合物が安定性に優れるので好ましい。

- [0018] 炭素数6以上の直鎖状オレフィン化合物のオリゴマーとしては、直鎖状オレフィン化合物の、二量体から八量体であることが好ましい。九量体以上では粘度が高く可塑剤として不適切な場合がある。可塑性と蒸発減量の兼合いを考慮すると、二量体から四量体がより好ましい。

この場合、直鎖状オレフィン化合物のオリゴマーを形成する直鎖状オレフィンの炭素数は、好ましくは6〜30、より好ましくは6〜18、さらに好ましくは10〜15である。オリゴマーの好適例には、2-ブチル-1-オクテン、2-ヘキシル-1-デセン、2-オクチル-1-ドデセン、2-デシル-1-テトラデカン、2-ドデシル-1-ヘキサデカン、2-テトラデシル-1-オクタデカン、デセントリマー、デセンテトラマー、ドデセントリマー、ドデセンテトラマー、テトラデセントリマー、テトラデセンテトラマー等が挙げられる。

直鎖状オレフィン化合物のオリゴマー(二量体から八量体)は、酸触媒や遷移金属を配位する有機金属触媒により製造することができる。

- [0019] 炭素数6以上の直鎖状オレフィン化合物のオリゴマーのエポキシ体は、炭素数6以上の直鎖状オレフィンのオリゴマーを、過酢酸、過安息香酸等の有機過酸、ベンゾイルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド等のパーオキシド、過酸化水素等により、エポキシ化することで製造できる。

本発明において、上記のエポキシ体は、炭素数6〜30の直鎖状オレフィン化合物の、二量体のエポキシ化物であることが好ましい。具体的には、2-ブチル-2-ヘキシルオキシラン、2-ヘキシル-2-オクチルオキシラン、2-デシル-2-オクチルオキシラン、2-デシル-2-ドデシルオキシラン、2-ドデシル-2-テトラデシルオキシラン、2-

ヘキサデシルー2ーテトラデシルオキシランが好ましく使用できる。

- [0020] また、ポリプロピレンオリゴマー、ポリブテンオリゴマーのようなポリオレフィン化合物も使用できる。
- [0021] 化合物(B)の配合量は、ポリオール100重量部に対して、5重量部より大きく400重量部より小さく、好ましくは10ー200重量部、より好ましくは40ー150重量部である。5重量部以下では、組成物が高粘度であり、作業性が極端に悪くなる。一方、400重量部以上では、硬化せず、ポリウレタン組成物とならない。
- [0022] 本発明の組成物には、必要に応じて、目的とする物性を阻害しない範囲で、その他の添加剤を加えることができる。添加剤の具体例としては、充填剤、揺変剤、硬化促進用触媒、密着性付与剤、酸化防止剤、着色剤等が挙げられる。
- [0023] 充填剤としては、具体的には、例えば、クレー、タルク、炭酸カルシウム(重質・軽質)、酸化カルシウム、ケイ砂、スレート砂粉、マイカ粉、アルミナ、ガラス粉末、亜鉛華、二酸化チタン、カーボンブラック等の粒径1ー500 μ mの無機重点剤やそれらを表面処理した無機充填剤が挙げられる。これらのうち、経済性と取り扱い易さより、重質炭酸カルシウムを配合することが好ましい。さらに好ましくは、炭酸カルシウムの含水率を0.1%以下に調整した重質炭酸カルシウムであることが好ましい。さらにこの重質炭酸カルシウムの1種又は粒径の異なるものを2種以上配合したものがより好ましい。
- [0024] 揺変剤としては、具体的には、シリカ粉末、石綿粉等の無機揺変剤、有機ベントナイト、ポリ塩化ビニル粉末、変性ポリエステルポリオール系の有機揺変剤等が挙げられる。中でも、少量で揺変性付与効果の大きいシリカ粉末が好ましい。
- [0025] 硬化促進用触媒としては、ジブチル錫ジラウレート(DBTDL)、オクチル酸鉛等が挙げられ、密着性付与剤としては、イソシアネートシラン、グリシジルシラン等のカップリング剤等が挙げられる。
- [0026] さらに、塩酸吸収剤、耐熱安定剤、耐候安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、スリッパ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、帯電防止剤、難燃剤、顔料、染料、分散剤、銅害防止剤、中和剤、発泡剤、可塑剤、気泡防止剤、架橋剤、過氧化物等の流れ性改良剤、ウェルド強度改良剤、天然油、合成油、ワックス等を用いることもできる。

[0027] 本発明の組成物は、射出成形、押出成形、カレンダー成形、コーティング、発泡、ラミネーション、紡糸、プレス、キャスト等の方法で各種成形品に成形することができる。

また、この組成物を、水、有機溶剤、水と有機溶剤の混合溶剤、二種類以上の有機溶剤の混合溶剤に溶解、分散、エマルジョン化し、スプレー、刷け塗り、ロールコーティング等で塗布し、1液型又は2液型の塗料、接着剤、コート剤、傷つき防止剤等を使用できる。

[実施例]

[0028] 以下、本発明を実施例によってさらに具体的に説明する。尚、表中の各項目の評価は、以下のように行なった。

(1) ポリウレタン硬化物の硬さ測定: JIS K7215-1986に則り、デュロメータータイプAを用いて測定した。

(2) ブリッドアウトの有無: 硬化物を濾紙上に置き、濾紙に可塑剤が付着しているか目視確認することでブリッドアウトの有無を評価した。

(3) 粘度測定: プレポリマーを含む組成物の粘度を、B型回転粘度計を用いて、25℃で測定した。

(4) 相溶性: プレポリマーを含む組成物を窒素封入したビンに入れ、1ヶ月までの外観を確認し相溶性を確認した。このとき、相分離が認めらなかった場合を○、相分離が認められた場合を×と評価した。

(5) NCO/OH当量比: ポリイソシアネートのNCO含量とポリオール(OH)含量から計算した。

(6) 安全性: ジオクチルフタレート(DOP)は環境ホルモンの疑いがあるため、塩素化パラフィン(含ハロゲン)のため、×とした。

[0029] 実施例1

平均分子量2,800、水酸基価46.6(mg-KOH/g)の水酸基末端液状ポリブタジエン(出光興産製、商品名: Poly-bd R-45HT)100重量部を脱水処理後、液状変性MDI(MDI: 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート)(日本ポリウレタン工業製、商品名: ミリオネートMTL)12.6重量部(NCO/OH当量比=1.05)、可塑剤として1-テトラデセン(出光興産製、商品名: リニアレン14)50重量部、硬化触媒(ジ

ブチル錫ジラウレート(DBTDL))0.05重量部を混合して組成物を調製し、加熱プレス機で120℃、1時間プレス、その後70℃、15時間後養生し、ポリウレタン硬化物を得た。

[0030] 実施例2～6

可塑剤として、実施例2では1-ヘキサデセン(出光興産製、商品名:リニアレン16)、実施例3では1-ヘキセンの二量体(出光興産製、商品名:アルキレン12、純度95%以上)、実施例4では1-デセンの二量体(出光興産製、商品名:アルキレン20、純度95%以上)、実施例5では1-デセンの三量体(出光興産製、商品名:アルキレン30、炭素数30の炭化水素含量90wt%以上)、実施例6では1-デセンの四量体(出光興産製、商品名:アルキレン40、炭素数40の炭化水素含量90wt%以上)をそれぞれ用いた以外は、実施例1と同様に行ない硬化物を得た。

[0031] 比較例1

可塑剤を添加しない以外は、実施例1と同様に行ない硬化物を得た。

[0032] 比較例2

可塑剤としてジオクチルフタレート(DOP)(広島和光(株)製、特級試薬)を用いた以外は、実施例1と同様に行ない硬化物を得た。

[0033] 比較例3

可塑剤として塩素化パラフィン(東ソー製、商品名トヨパラックス145)を用いた以外は、実施例1と同様に行ない硬化物を得た。

[0034] 比較例4

液状変性MDI量を6.0重量部(NCO/OH当量比=0.5)とした以外は、実施例1と同様に行なった。本比較例では、硬化物は得られなかった。

[0035] 比較例5

可塑剤量を400重量部とした以外は、実施例1と同様に行なった。本比較例では、硬化物は得られなかった。

[0036] 実施例7

分子量3,000のポリプロピレングリコール(旭電化製、商品名:アデカポリエーテルG-3000)100重量部を脱水処理後、液状変性MDI15.5重量部(NCO/OH当

量比＝1.05)、可塑剤としてリニアレン14を50重量部、硬化触媒(DBTDL)0.05重量部を混合して組成物を調製し、70℃×24時間後養生し、ポリウレタン硬化物を得た。

[0037] 実施例8～12

可塑剤として、実施例8では、リニアレン16、実施例9ではアルキレン12、実施例10ではアルキレン20、実施例11ではアルキレン30、実施例12ではアルキレン40をそれぞれ用いた以外は、実施例7と同様に行ない硬化物を得た。

[0038] 比較例6

可塑剤を添加しない以外は、実施例7と同様に行ない硬化物を得た。

[0039] 比較例7

可塑剤としてジオクチルフタレート(DOP)(広島和光(株)製、特級試薬)を用いた以外は、実施例1と同様に行ない硬化物を得た。

[0040] 比較例8

可塑剤として塩素化パラフィン(東ソー製、商品名トヨパラックス145)を用いた以外は、実施例1と同様に行ない硬化物を得た。

[0041] 実施例1～12、比較例1～8の評価結果を表1及び2に示す。

尚、表中の可塑剤の割合は、ポリオール100重量部に対する割合である。

[表1]

		実施例						比較例				
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5
ポリアール ポリアリジンアネート		R-45HT	R-45HT	R-45HT	R-45HT	R-45HT	R-45HT	R-45HT	R-45HT	R-45HT	R-45HT	R-45HT
		変性MDI	変性MDI	変性MDI	変性MDI	変性MDI	変性MDI	変性MDI	変性MDI	変性MDI	変性MDI	変性MDI
	NCO/OH	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.5	1.05	0.5	1.05
可塑剤	種類	リニアレン14	リニアレン16	アキレン12	アキレン20	アキレン30	アキレン40	なし	DOP	塩素化 パラフィン	リニアレン14	リニアレン14
	配合割合 (重量部)	50	50	50	50	50	50	0	50	50	50	400
ブリード	硬度	40	32	43	28	25	24	52	33	35	-	-
	24hr	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	-	-
	1week	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	-	-
	4week	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	-	-
安全性		○	○	○	○	○	○	○	×	×	○	○

[表2]

		実施例								比較例		
		7	8	9	10	11	12	6	7	8		
ポリアール		G-3000	G-3000	G-3000	G-3000	G-3000	G-3000	G-3000	G-3000	G-3000		
ポリアリソシアネート		変性MDI	変性MDI	変性MDI	変性MDI	変性MDI	変性MDI	変性MDI	変性MDI	変性MDI		
NCO/OH		1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05		
可塑剤	種類	リニアレン14	リニアレン16	アムキレン12	アムキレン20	アムキレン30	アムキレン40	なし	DOP	塩素化 P-ラフィン		
	配合割合 (重量部)	50	50	50	50	50	50	0	50	50		
硬度		25	21	26	22	20	19	35	22	24		
ブリード	24hr	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし		
	1week	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし		
	4week	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし		
安全性		○	○	○	○	○	○	○	×	×		

[0042] 実施例13～18

実施例1において、液状変性MDIの代わりに4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)を24重量部(NCO/OH当量比=2.5)用い、表3に示す可塑剤100重

量部、触媒を添加し、窒素気流中、70℃×5時間反応させてウレタンプレポリマーを得た。

[0043] 実施例19～24

分子量3,000のポリプロピレングリコール(旭電化製、アデカポリエーテルP-3000)100重量部を脱水処理後、MDI 20重量部(NCO/OH当量比=2.5)、表3に示す可塑剤100重量部、触媒を添加し、窒素気流中、70℃×5時間反応させてウレタンプレポリマーを得た。

[0044] 比較例9

可塑剤を添加しない以外は、実施例13と同様に行ないウレタンプレポリマーを得た。

[0045] 比較例10

MDIを145重量部(NCO/OH当量比=15)用いた以外は、実施例13と同様に行ないウレタンプレポリマーを得た。このプレポリマーは、リニアレン14との相溶性が悪い(ウレタンプレポリマーとリニアレン14が分離する)ため、粘度が測定できなかった。

[0046] 比較例11

可塑剤量を5重量部とした以外は、実施例13と同様に行ないウレタンプレポリマーを得た。このプレポリマーは、回転粘度計で測定できないぐらいの高粘度を示した。

[0047] 比較例12

可塑剤を添加しない以外は、実施例19と同様に行ないウレタンプレポリマーを得た。

[0048] 実施例13～24、比較例9～12の評価結果を表3及び表4に示す。

尚、表中の可塑剤の割合は、ポリオール100重量部に対する割合である。

[表3]

		実施例							比較例		
		13	14	15	16	17	18	9	10	11	
ポリアール		R-45HT	R-45HT	R-45HT	R-45HT	R-45HT	R-45HT	R-45HT	R-45HT	R-45HT	
ポリイソシアネート		MDI	MDI	MDI	MDI	MDI	MDI	MDI	MDI	MDI	
NCO/OH		2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	15	2.5	
可塑剤	種類	リニアレン14	リニアレン16	アルキレン12	アルキレン20	アルキレン30	アルキレン40	なし	リニアレン14	リニアレン14	
	配合割合 (重量)	100	100	100	100	100	100	100	100	5	
粘度(Pa・s)		80	65	85	60	64	72	200	測定不可	測定不可	
相溶性		○	○	○	○	○	○	—	×	—	

[表4]

		実施例						比較例
		19	20	21	22	23	24	12
ポリアール		P-3000	P-3000	P-3000	P-3000	P-3000	P-3000	P-3000
ポリイソシアネート		MDI	MDI	MDI	MDI	MDI	MDI	MDI
NCO/OH		2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
可塑剤	種類	リニアレン14	リニアレン16	アルキレン12	アルキレン20	アルキレン30	アルキレン40	なし
	配合割合 (重量量)	100	100	100	100	100	100	100
粘度 (Pa・s)		40	33	42	27	31	36	90
相溶性		○	○	○	○	○	○	—

[0049] 実施例25

可塑剤として、1-デセンの二量体のエポキシ化物(2-デシル-2-オクチルオキシラン、出光興産製、アルキレン20エポキシド)を用いた以外は、実施例1と同様に行い硬化物を得た。組成及び評価結果を表5に示す。尚、表中の可塑剤の割合は、ポリオール100重量部に対する割合である。

[0050] [表5]

		実施例 25
ポリオール		R-45HT
ポリイソシアネート		変性 MDI
可塑剤	種類	アルキレン 20 イソキソト
	配合割合 (重量部)	50
硬度		29
ブリート	24hr	なし
	1week	なし
	4week	なし
安全性		○

[0051] 実施例26

ウレタンプレポリマー(コロネート4076、日本ポリウレタン製)100重量部に、可塑剤として、アルキレン20を100重量部添加した。この組成物について、粘度(測定温度:75℃)及び相溶性を評価した。組成物の組成及び評価結果を表6に示す。

また、表中の可塑剤の割合は、ポリオール100重量部に対する割合である。

[0052] [表6]

		実施例						比較例		
		26	27	28	29	30	31	13	14	15
アミノアールの種類	アミノアール	アミノアール	アミノアール	アミノアール	アミノアール	アミノアール	アミノアール	アミノアール	アミノアール	アミノアール
	4076	4076	4090	4090	4090	4090	4191	4076	4090	4191
可塑剤	種類	アミノアール 20	アミノアール 20 Iボキト*	アミノアール 20	アミノアール 20 Iボキト*	アミノアール 20	アミノアール 20	—	—	—
	配合割合 (重量部)	100	100	100	100	100	100	—	—	—
粘度 (mPa・s) (at75°C)		1000	1100	490	500	200	210	3000	1100	600
相溶性		○	○	○	○	○	○	—	—	—

[0053] 実施例27～31

表6に示す配合とした他は、実施例26と同様に行った。評価結果を表6に示す。

尚、コロネート4090、4191(商品名)は、いずれも日本ポリウレタン製のウレタンプレポリマーである。

[0054] 比較例13～15

実施例26、28及び30で使用したウレタンプレポリマーについて、動粘度を測定した。結果を表6に示す。

産業上の利用可能性

[0055] 本発明のポリウレタン組成物は、非発泡ポリウレタン樹脂の用途分野、例えば、接着剤、塗料、防水剤、シーラント、保温材、保冷材、化粧品材料、シール材、磁気バインダー、クッション材、レザー、フォーム、繊維等に好適に使用できる。特に好ましい用途は、接着剤、塗料、防水剤、シーラントである。

請求の範囲

- [1] (A)ポリオール100重量部に対し、ポリイソシアネートを、NCO／OH当量比が0.5より大きく15より小さくなるように反応させて得られるウレタン化合物、及び
- (B)炭素数6以上の直鎖状オレフィン化合物、炭素数6以上の直鎖状オレフィン化合物のオリゴマー又は炭素数6以上の直鎖状オレフィン化合物のオリゴマーのエポキシ体から選択される化合物
- を含み、前記化合物(B)の配合量が、前記ポリオール100重量部に対し、5重量部より大きく400重量部より小さいポリウレタン組成物。
- [2] 前記化合物(B)の炭素数6以上の直鎖状オレフィン化合物が、炭素数6〜30の α -オレフィンである請求項1に記載のポリウレタン組成物。
- [3] 前記化合物(B)の炭素数6以上の直鎖状オレフィン化合物が、炭素数6〜18の α -オレフィンである請求項1に記載のポリウレタン組成物。
- [4] 前記化合物(B)の炭素数6以上の直鎖状オレフィン化合物が、炭素数6〜30の直鎖状内部オレフィンである請求項1に記載のポリウレタン組成物。
- [5] 前記化合物(B)の炭素数6以上の直鎖状オレフィン化合物のオリゴマーが、炭素数6〜30の直鎖状オレフィン化合物の、二量体から八量体である請求項1に記載のポリウレタン組成物。
- [6] 前記化合物(B)の炭素数6以上の直鎖状オレフィン化合物のオリゴマーのエポキシ体が、炭素数6〜30の直鎖状オレフィン化合物の、二量体のエポキシ化物である請求項1に記載のポリウレタン組成物。
- [7] 請求項1〜6のいずれか一項に記載のポリウレタン組成物を成形してなる成形品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001920

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08L75/04, C08K5/01, 5/1515

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08L75/00-75/16, C08K5/01-5/159

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 5-502686 A (Henkel KGaA), 13 May, 1993 (13.05.93), Claims 1 to 7; page 5, lower right column, lines 7 to 12 & US 5286787 A1 & EP 507789 A & DE 3943090 A & CA 2072751 A	1-3, 7 5 4, 6
X Y A	JP 7-292167 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 07 November, 1995 (07.11.95), Claims 1 to 3; Par. Nos. [0006], [0007], [0009], [0015] (Family: none)	1-3, 5, 7 5 4, 6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 April, 2005 (13.04.05)

Date of mailing of the international search report
10 May, 2005 (10.05.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001920

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 58-111841 A (General Electric Co.), 04 July, 1983 (04.07.83), Claims; page 2, upper right column, line 19 to lower left column, line 4; page 3, lower right column, line 14 to page 4, upper right column, line 8 & DE 3244499 A & US 4399251 A & AU 8291177 A	1-7
A	JP 60-99145 A (Toyo Tire and Rubber Co., Ltd.), 03 June, 1985 (03.06.85), Claim (1); page 2, upper right column, line 17 to lower right column, line 1 (Family: none)	1-7
A	WO 02/31044 A1 (DURABAN OY), 18 April, 2002 (18.04.02), Full text & AU 200210589 A & FI 20002884 A	1-7
A	JP 2000-160133 A (Sunstar Giken Kabushiki Kaisha), 13 June, 2000 (13.06.00), Claim 1; Par. No. [0005] (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C08L75/04, C08K5/01, 5/1515

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C08L75/00-75/16, C08K5/01-5/159

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	JP 5-502686 A (ヘンケル・コマンディット・ゲゼルシャフト・アウフ・アクチオン) 1993. 05. 13, 請求の範囲 1-7、第 5 頁右下欄第 7-12 行 & US 5286787 A1 & EP 507789 A & DE 3943090 A & CA 2072751 A	1-3, 7 5 4, 6
X Y A	JP 7-292167 A (出光興産株式会社) 1995. 11. 07, 請求項 1-3、[0006]、[0007]、[0009]、[0015] (ファミリーなし)	1-3, 5, 7 5 4, 6

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13. 04. 2005

国際調査報告の発送日

10.5.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉宗 亜弓

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

3130

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 58-111841 A (ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ) 1983. 07. 04, 特許請求の範囲、第 2 頁右上欄第 19 行-左下欄第 4 行、 第 3 頁右下欄第 14 行-第 4 頁右上欄第 8 行 & DE 3244499 A & US 4399251 A AU 8291177 A	1-7
A	JP 60-99145 A (東洋ゴム工業株式会社) 1985. 06. 03, 特許請求の範囲(1)、第 2 頁右上欄第 17 行-右下欄第 1 行 (ファミリーなし)	1-7
A	WO 02/31044 A1 (DURABAN OY) 2002. 04. 18, 全文 & AU 200210589 A & FI 20002884 A	1-7
A	JP 2000-160133 A (サンスター技研株式会社) 2000. 06. 13, 請求項 1、[0005] (ファミリーなし)	1-7